# Abstract of Japanese Patent Publication

Patent Publication No. 6-25398

Publication date: February 1, 1994

Request for Examination: No request

Patent Application No. 4-179793

Application date: July 7, 1992

Inventor(s): Hideumi Takemoto, et al

Applicant: Teijin Chemical Co., Ltd

Title of the invention: Polycarbonate resin with high refractive index and

low birefringence

(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

[Object] To provide a polycarbonate resin with high refractive index and low birefringence.

[Constitution] A polycarbonate resin with high refractive index and low birefringence comprising 41 to 95 units of 9,9 bis(4-oxyphenylene) fluorene structural unit and having a photoelastic constant of  $50 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/dyne or below and a relative viscosity of at least 0.19.

# [Claim 1]

A polycarbonate resin with high refractive index and low birefringence comprising 41 to 95 mol% of the structural unit represented by the following formula [1] and the structural unit represented by the following formula [2] and having a photoeleastic constant of  $50 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/dyne or below and a relative viscosity of at least 0.19 measured at  $20^{\circ}$ C by dissolving 0.7g in 100 ml of methylene chloride;

$$-0 - \frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_4} = 0$$
 ..... [1]

wherein  $R_1$  to  $R_4$ , each the same or different, are a hydrogen atom, a halogen atom, a phenyl group or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms;

$$(R_5)_m (R_6)_n 0$$
  
 $-0-W-D-0-C- \dots [2]$ 

wherein W is a single bond, an alkylidene group, A cycloalkylidene, a phenyl group substituted alkylidene group, a sulfone group, a sulfide group or an oxide group; R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub>, each the same or different, are a hydrogen atom, a halogen atom, a phenyl group or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms and m and n each are an integer of 1 to 4.

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25398

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

C08G 64/06

NPT

9362-4 J

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-179793

(22)出願日

平成4年(1992)7月7日

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都港区西新橋1丁目6番21号

(72)発明者 竹本 英海

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化

成株式会社内

(72)発明者 徳田 俊正

東京都港区西新橋1丁目6番21号

成株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

# (54) 【発明の名称】 高屈折率低複屈折性ポリカーポネート樹脂

# (57)【要約】

【目的】 ポリカーポネート樹脂の透明性を損なわず、 高屈折率で且つ低複屈折性のポリカーポネート樹脂を提

【構成】 9, 9-ピス(4-オキシフェニレン)フル オレン構造単位を、41~95単位含有し、光弾性定数 が50×10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> /dyne以下で且つ比粘度が0.1 9以上である高屈折率定複屈折性ポリカーポネート樹

**原金も少権法集員ときなった際** 

うな事情はものはそうなったいといいと

テレーション・マスをはなって、一つのではなって、

11、元人の多世の事件として様々ででは、テージ

3. 二苯亚苯基二苯 (基本) F2 0 0 03

(中のx )とないようとなった。 (学 ) (学報 (学報の英語)

,因此**是**被操作。 - 4 th - 医血液的性糖(原血上

\*【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式[1]

[式中R1~R1 は水素原子、ハロゲン原子、フェニル っていてもよい。〕で表される構成単位及び下記一般式 [2]

【化2】

[式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデ ン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、ス ルフィド基又はオキシド基であり、R。及びR。は水素 20 原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1~3のアル キル基であって、同一又は異なっていてもよく、m及び ηは夫々1~4の整数である。] で表される構成単位か らなり、一般式[1]で表される構造単位を41~95 モル%含有し、光弾性定数が50×10-13 cm² /dyne 以下で且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し 20℃で測定した比粘度が 0. 19以上である高屈折 率、低複屈折性ポリカーポネート樹脂。

#### 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、屈折率及び複屈折の改 善されたポリカーポネート樹脂 に関する。更に詳しく は、特定量の9,9-ピス(4-オキシフェニレン)フ ルオレン構造単位を有する高屈折率、低複屈折性で且つ 透明性に優れるポリカーポネート樹脂に関する。このよ うな樹脂はその特性を生かしCDピックアップレンズ、 フレネルレンズのような光学レンズ、プロジェクション テレビ用スクリーン、位相差フィルムのようなフィル ム、ディスク用の素材として極めて有用なものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来、2,2-ピス(4-ヒドロキシフ ェニル)プロパンにカーポネート前駆体物質を反応させ て得られるポリカーポネート樹脂は透明性、耐熱性、機※

※械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニア 基、炭素数1~3のアルキル基であって、同一又は異な 10 リングプラスチックとして多くの分野に広く使用されて いる。特に透明性に優れることから光学材料としての用 途も多い。しかしながら、かかるポリカーポネート樹脂 は光学材料としては複屈折が大きいという難点を有して いる。

## [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、ポリカー ポネート樹脂の透明性を損なわず高屈折率で且つ低複屈 折性のポリカーポネート樹脂を提供することを目的とす

【0004】本発明者は、この目的を達成せんとして鋭 意検討を重ねた結果、9,9-ビス(4-オキシフェニ レン)フルオレン構造単位を特定割合導入したポリカー ポネート共重合体が上記目的を達成することを見出し、 本発明に到達した。

【0005】9,9-ピス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレンにカーボネート前駆体を反応させて得られる 芳香族ポリカーポネート樹脂は公知であり、このポリマ 一が高屈折率で耐熱性が良好なことも知られている。し かしながら、このホモポリマーを合成する際、溶剤に不 溶のゲル状物が多量に生成し、溶剤可溶成分の収率は高 々60~70%で実用性に乏しいものであった。また、 このものを溶融成形しようとした場合、溶融粘度が高す ぎて成形できないという問題があった。

【0006】しかるに、9、9-ピス(4-オキシフェ ニレン)フルオレン構造単位を特定量共重合した芳香族 ポリカーポネート樹脂が、このような欠点を有しないば かりか、高屈折率で低複屈折性を示すことは驚くべきこ とである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 [1]

[0008]

[化3]

【0009】 [式中R $_1$   $\sim$ R $_2$  は水素原子、ハロゲン原  $_3$  $_5$  $_7$  子、フェニル基、炭素数1 $\sim$ 3のアルキル基であって、

BEST AVAILABLE COPY

同一又は異なっていてもよい。] で表される構成単位及 び下記一般式 [2]

[0010] 【化4】

【0011】 [式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルフィド基又はオキシド基であり、Rs 及びRsは水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1~3のアルキル基であって、同一又は異なっていてもよく、m及びnは夫々1~4の整数である。] で表される構成単位からなり、一般式[1]で表される構造単位を41~95モル%含有し、光弾性定数が50×10~13 cm² /dyne以下で、且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し20℃で測定した比粘度が0.19以上である高屈折率、低複屈折性ポリカーボネート樹脂に係わるものである。

【0012】本発明で対象とするのポリカーボネート樹脂は、9,9ーピス(4ーヒドロキシフェニル)フルオレン類と一種以上の他の二価フェノール化合物類と末端停止剤及びカーボネート前駆体物質の反応によって製造される。通常ホスゲンを使用する界面重縮合法、又は炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応によって製造される。

【0013】9, 9-UZ(4-UFUTEVOTECLE) フルオレン類としては、例えば9, 9-UZ(4-UFUTEVOTECLE) フルオレン、9, 9-UZ(3-XFUTEVOTECLE) フルオレン、9, 9-UZ ス(3-UZEVOTECLE) フルオレン等があげられ、特に9, 9-UZ(4-UFUTEVOTECLE) フルオレンが好ましい。

【0014】他の二価フェノールとしては例えばピス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、2、2-ビス (4 ーヒドロキシフェニル) プロパン [通称ピスフェノール A]、2,2-ピス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェ ニル) プロパン、4,4-ピス(4ーヒドロキシフェニ ル) ヘプタン、2, 2-ピス(4-ヒドロキシー3, 5 ージクロロフェニル) プロパン、2,2-ピス(4-ヒ ドロキシー3,5-ジプロモフェニル)プロパン、ピス (4-ヒドロキシフェニル) オキサイド、ピス (3, 5 ージクロロー4ーヒドロキシフェニル) オキサイド、 4, 4'ージヒドロキシジフェニル、3, 3'ージクロ ロー4, 4′ージヒドロキシジフェニル、ピス(4ーヒ ドロキシフェニル) スルホン、ピス (3, 5-ジメチル -4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ピス(4-ヒド ロキシフェニル) スルフィド、ピス (4-ヒドロキシフ ェニル)スルホキシド等があげられ、特にピスフェノー 50

ルAが好ましい。末端停止剤としては例えばp-tert - ブ チルフェノールのような一価フェノールが使用される。 使用量は使用する二価フェノールに対し、通常 0.01 ~10モル%、好ましくは0.03~8モル%である。 【0015】ホスゲンを使用する界面重縮合反応では、 通常酸結合剤の水溶液に9,9-ピス(4-ヒドロキシ フェニル) フルオレン類と他の二面フェノールを溶解 し、有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては 例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ 金属の水酸化物等が使用され、有機溶媒としては例えば 塩化メチレン、クロロペンゼン等のハロゲン化炭化水素 が使用される。反応は通常0~40℃、好ましくは20 ~30℃で10分~10時間程度で終了する。反応の進 行に伴い反応系の団を10以上に保持することが好まし い。また、反応を促進させるために触媒を用いてもよ く、触媒としては例えばトリエチルアミン、テトラーn ープチルアンモニウムプロマイド、テトラーnープチル ホスホニウムプロマイドのような三級アミン、四級アン モニウム化合物、四級ホスホニウム化合物等があげられ る。更に、必要に応じハイドロサルファイトのようなて 酸化防止剤を加えることもできる。

【0016】炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応では、不活性ガス雰囲気下9,9ービス(4ーヒドロキシフェニル)フルオレン類と他の二価フェノール化合物を炭酸ジエステルと加熱しながら撹拌して生成するアルコール又はフェノールを留出させることで行われる。反応温度は生成するアルコール又はフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を滅圧にして生成するアルコール又はフェノールの留出を容易にさせて反応を完結させる。炭酸ジエステルとしては例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートが好ましい。

【0017】重合速度を速めるために重合触媒を使用することもでき、重合触媒としては水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類、ホウ素やアルミニウムの水酸化物のアルカリ金属塩、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、ケイ素化合物類、ゲルマニウム化合物類、オウ素化合物類、ケイ素化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、シルコニウム化合物類等の通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を使用することができる。触媒は一種だけを用いても二種以上を組合わせて用いてもよい。これらの触媒の使用量は原料の二価フェノールに対し0.0001~1重量%、好ましくは0.000

5~0. 5重量%の範囲で選ばれる。

【0018】ポリカーポネート樹脂の分子量は、濃度 0.7g /dlの塩化メチレン溶液にして20℃で測定し た比粘度で表して0.19以上、好ましくは0.26~ 0.45のものである。0.19未満のものでは得られ る成形品が脆くなるので適当でない。

【0019】本発明のポリカーポネート樹脂は、前記一般式[1]で表される構造単位と一般式[2]で表される構造単位の含有率が前者41~95モル%に対し後者59~5モル%である。一般式[1]で表される構造単 10位の含有率が41モル%未満では、複屈折が充分に低くならず、95モル%を越えると複屈折は著しく低減するが、透明性が悪くなる。

【0020】本発明のポリカーポネート樹脂には、必要 に応じて例えばトリフェニルフォスファイト、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、ジステアリルペン タエリスリトールジフォスファイト、ジフェニルハイド・ ロジェンフォスファイト、イルガノックス1076「ス テアリルー $\beta$ ー(3, 5-ジーtert-ブチルー4-ヒド ロキシフェニル)プロピオネート] 等のような安定剤、 例えば2- (2′-ヒドロキシ-5′-メチルフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-(2′-ヒドロキシー 3′, 5′-ジーtert-アミルフェニル) ベンゾトリア ゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフ ェニル) ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシー4-オ クトキシベンゾフェノン等のような耐候剤、着色剤、帯 電防止剤、離型剤、滑剤等の添加剤を加えてもよい。ま た、本発明のポリカーボネート樹脂を成形するには射出 成形、押出成形、熱プレス成形等任意の方法が採用され るが、透明性を高くするためには流延法で製膜する方法 30 が最適である。以上のようにして得られる本発明のポリ カーボネート樹脂は高屈折率、低複屈折性で且つ優れた 透明性を示す。

## [0021]

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部及び%は特に断らない限り重量 部及び重量%である。また比粘度、全光線透過率、屈折 率及び光弾性係数は下記の方法で測定した。

【0022】比粘度:ポリマー0.7g を100mlの塩 化メチレンに溶解し、20℃で測定した。

全光線透過率: ASTM D-1003に準拠して日本電色 (株) 製Σ80により測定した。

屈折率: アタゴ (株) 製アッペ屈折計により波長59 8. 3 mmのD線を用いて2.5℃で測定した。

光弾性係数(複屈折性):30mm×10mm×100μm のフイルムを用い、理研計器(株)製光弾性測定装置 P A-150により測定した。

[0023]

【実施例1】9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン21.5部、ビスフェノールA2.47部、

48.5%苛性ソーダ水溶液23.8部及び蒸留水36 1部を撹拌器付き反応器に仕込み溶解した。これに塩化 メチレン162部を加え、混合溶液が20℃になるよう に冷却し、ホスゲン10.0部を40分で吹込んだ。そ の後反応液にp-tert - プチルフェノール 0. 108部を 塩化メチレンに溶解した溶液で加え、48.5%苛性ソ ーダ水溶液 2.98部およびトリエチルアミン0.05 部を加えて2時間撹拌を続けて反応を終了した。反応終 了後反応液から下層のポリカーポネートの塩化メチレン 溶液を分液し、この溶液を塩酸水溶液、蒸留水によって 洗浄した後、塩化メチレンを蒸発除去させてポリカーボ ネートパウダーを得た。得られたパウダーの比粘度は、 0. 850であった。このパウダーを塩化メチレンに溶 解させてフイルムを製膜した。このものの全光線透過率 は89%、屈折率は1.636、光弾性係数は24×1 0-13 cm² /dyneであった。

#### [0024]

【実施例 2】 9、 9 - ピス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレンを 1 9. 0 部及びピスフェノールAを 4. 1 1 部使用する以外は実施例 1 と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は 0. 8 6 3 であった。このパウダーを実施例 1 と同様に成形し評価したところ全光線透過率は 8 9 %、屈折率は 1. 6 3 1、光弾性係数は 3 0×10<sup>-13</sup> cm² /dyneであった。

### [0025]

【実施例3】9,9-ピス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを12.6部及びピスフェノールAを8.23部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.755であった。このパウダーを実施例1と同様に成形し評価したところ全光線透過率は90%、屈折率は1.616、光弾性係数は $48\times10^{-13}$  cm² /dyneであった。

#### [0026]

【比較例1】9、9ーピス(4ーヒドロキシフェニル)フルオレンを2.53部及びピスフェノールAを14.8部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は1.024であった。このパウダーを実施例1と同様に成形し評価したところ全光線透過率は90%、屈折率は1.592、光彈性係数は74×10-13 cm² /dyneであった。

#### [0027]

【比較例 2】比粘度が0.451のピスフェノールAボリカーボネートパウダー [帝人化成(株) 製パンライト L-1250] を実施例1と同様に成形し評価したところ全光線透過率は90%、屈折率は1.589、光弾性係数は $83\times10^{-13}$  cm² /dyneであった。

#### [0028]

【発明の効果】本発明のポリカーボネート樹脂は高屈折率、低複屈折で且つ透明性にも優れるので光学レンズ、 50 フイルム、ディスク等の高屈折率、低複屈折性、透明性

BEST AVAILABLE COPY

を要求される各種光学用途に極めて有用である